

PAT-NO: JP363270452A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63270452 A  
TITLE: METHOD FOR COATING OF THIN FILM

PUBN-DATE: November 8, 1988

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
KOBAYASHI, MASANOBU	
ASANO, MUTSUMI	
MAENO, KIMINORI	
OISHI, KAYOKO	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
OKI ELECTRIC IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP62104125

APPL-DATE: April 27, 1987

INT-CL (IPC): C23C014/02 , C23C014/06

US-CL-CURRENT: 427/250

**ABSTRACT:**

PURPOSE: To improve the peeling resistance of metallic or semimetallic compounds by preliminarily forming a thin film of simple metal or simple semimetal on a resin substrate at the time of coating the thick film of the metallic or semimetallic compounds on the resin substrate.

CONSTITUTION: The resin substrate 1 of polycarbonate resin, epoxy resin, etc., is attached to a holder 13 and is charged to a vacuum chamber together with a target 10 made of the metal or semimetal such as Al, Ti, Au, In, Cu, Cr, Pt, Si, Ge, Sn, Ni, Co, Fe, Zn, Te, Se, Mg, etc. The high frequency voltage of high frequency is applied to discharge between the target 10 and holder 13, and the target 10 is

subjected to magnetron sputtering by the generated plasma to form the thin film 3 of said material. The metallic compounds or semimetallic compounds such as SiO, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, AlSiN, etc., are then regulated to a target to coat the thin film 2 of said metallic or semimetallic compounds with excellent tight adhesion by the magnetron sputtering and a film 4 for judgement which facilitates the detection of cracks and peeling of the thin film 2 is finally formed.

COPYRIGHT: (C)1988, JPO&Japio

DERWENT- 1988-358422

ACC-NO:

DERWENT- 198850

WEEK:

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Forming cpd. metal film by physical vapour deposition - involves forming (semi-) simple metal film on polymer substrate before deposition, to improve bonding

PATENT-ASSIGNEE: OKI ELECTRIC IND CO LTD[OKID]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0104125 (April 27, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE PAGES MAIN-IPC
<u>JP 63270452 A</u>	November 8, 1988 N/A	004 N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR APPL-NO	APPL-DATE
JP 63270452A N/A	1987JP-0104125	April 27, 1987

INT-CL (IPC): C23C014/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63270452A

BASIC-ABSTRACT:

The method includes forming a simple or semi-simple metal film on a polymer substrate before formation of a cpd. metal film by PVD process.

ADVANTAGE - Simple metal coating gives strong bonding of the compound film, and reduces mechanical stresses due to difference of thermal expansivity between the polymer and the cpd. metal.

CHOSEN- Dwg. 0/3

DRAWING:

**TITLE-** FORMING COMPOUND METAL FILM PHYSICAL VAPOUR DEPOSIT  
**TERMS:** FORMING SEMI SIMPLE METAL FILM POLYMER SUBSTRATE DEPOSIT  
IMPROVE BOND

**DERWENT-CLASS:** A35 M13

**CPI-CODES:** A11-C04B1; M13-F03;

**POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:**

**Key Serials:** 0229 2481 2498 2666

**Multipunch Codes:** 014 03- 466 471 604 607

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** C1988-158670

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-270452

⑫ Int.Cl.<sup>1</sup>C 23 C 14/02  
14/06

識別記号

府内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月8日

6926-4K  
6926-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 薄膜の被着方法

⑮ 特 願 昭62-104125

⑯ 出 願 昭62(1987)4月27日

⑰ 発明者 小林 政信	東京都港区虎ノ門1丁目7番12号	沖電気工業株式会社内
⑰ 発明者 浅野 駿己	東京都港区虎ノ門1丁目7番12号	沖電気工業株式会社内
⑰ 発明者 前野 仁典	東京都港区虎ノ門1丁目7番12号	沖電気工業株式会社内
⑰ 発明者 大石 佳代子	東京都港区虎ノ門1丁目7番12号	沖電気工業株式会社内
⑰ 出願人 沖電気工業株式会社	東京都港区虎ノ門1丁目7番12号	
⑰ 代理人 弁理士 柿本 恒成		

## 明細書

## (従来の技術)

近年、有機あるいは無機の各種薄膜を用いたデバイスの開発が盛んである。薄膜デバイスはその種類に関係なく、必ず基板を必要とする。例えば、磁気ディスクであればアルミ基板、半導体集積回路であればシリコン(Si)基板、磁気テープであれば各種の樹脂フィルムを基板としている。

特に樹脂は、その量産性、安価性、軽量性、フレキシブル性、安定性等の利点を有するため、種々の分野において基板として用いられるようになってきた。例えば、磁気メモリとして磁気テープやフロッピーディスクがあり、また①光メモリシンポジウム'86論文集、(1986-12)光産業技術振興協会、東芝総研・電子技術研究所、市原、小沢、小堀等「TbCo光磁気ディスクの信頼性と動特性」P.57-62、等の文献に記載されているように、近年急速に発達した光メモリの基板としてエポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂等が使用され始めている。

これらの樹脂基板上への薄膜被着方法としては、

## 1. 発明の名称

薄膜の被着方法

## 2. 特許請求の範囲

金属化合物または半金属化合物からなる形成用薄膜を樹脂基板上に被着する薄膜の被着方法において、

金属単体または半金属単体からなる薄膜を前記樹脂基板上に形成した後、

その薄膜上に前記形成用薄膜を被着することを特徴とする薄膜の被着方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、金属化合物または半金属化合物からなる薄膜を樹脂基板上に被着する薄膜の被着方法、特に耐剥離性に優れる薄膜の被着方法に関するものである。

塗布による方法や、物理的気相成長法 (Physical Vapour Deposition Method、以下PVD法という) 等がある。そして金属または半金属の酸化物や塗化物等からなる金属化合物膜または半金属化合物膜の形成には、主として後者のPVD法等が用いられる。

従来、この種のPVD法による被着方法としては、例えば②右高正俊著「ISIプロセス工学」1版(昭57-10-25)オーム社、P.123-127に記載されるものがあった。

この文献②に記載されているように、PVD法による薄膜被着方法には、真空蒸着によって被着する方法や、スパッタによる被着方法等がある。

例えば、スパッタによる被着方法の一つである高周波マグネットロンスパッタ法は、金属化合物または半金属化合物からなる平板ターゲット材と樹脂基板とを対向して配置し、マグネットにより、平板ターゲット材に対してその裏面から出てその表面に入る磁力線を発生させる。そして平板ターゲット材側を陰極、樹脂基板側を陽極としてその

両者に高周波電圧を与えて放電を起こさせ、それによって発生した高密度のプラズマによって平板ターゲット材をスパッタし、金属化合物または半金属化合物の微粒子で樹脂基板上に薄膜を形成する方法である。

#### (発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上記のような薄膜の被着方法では、次のような問題点があった。

前記文献①にも記載されているように、樹脂基板上に金属化合物膜または半金属化合物膜を被着した場合、膜の付着力が小さく、温度サイクルや温度の急変等によって膜のひび割れや、剥離を起こすことが多かった。これは、他の基板、すなわちSi基板、金属基板、ガラス基板等に被着した場合に比べて非常に顕著であった。そしてこの剥離やひび割れが樹脂基板を用いた薄膜デバイスを製造する上の重大問題となっていた。

本発明は前記従来技術が持っていた問題点として、樹脂基板に被着した金属化合物膜または半金属化合物膜のひび割れや剥離の点について解決し

た薄膜の被着方法を提供するものである。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明は前記問題点を解決するために、金属化合物または半金属化合物からなる形成用薄膜を樹脂基板上に被着する薄膜の被着方法において、金属単体または半金属単体からなる薄膜を前記樹脂基板上に形成した後、その薄膜上に前記形成用薄膜を被着するようにしたものである。

#### (作用)

本発明によれば、以上のように薄膜の被着方法を構成したので、金属単体または半金属単体からなる薄膜は、樹脂基板と形成用薄膜との間の付着力を大きくすると共に、膨張係数の違いから生じる機械的応力を緩衝する働きをする。これにより、形成用薄膜の剥離あるいはひび割れの防止が図れる。従って前記問題点を除去できるのである。

#### (実施例)

第1図は本発明の実施例に係る薄膜の被着方法を説明するための薄膜被着後の基板の断面図である。

第1図において、例えばポリカーボネート樹脂あるいはエボキシ樹脂からなる樹脂基板1上に、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{AlSiN}$ 、または $\text{AlSiON}$ 等からなる膜厚100nm程度の金属化合物膜または半金属化合物膜(以下、これを形成用薄膜といいう)2を被着する場合、先ず樹脂基板1上に、例えば $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{Se}$ または $\text{Hg}$ 等からなる膜厚20nm以下の金属単体膜または半金属単体膜(以下、これを薄膜といいう)3を形成し、その後薄膜3上に形成用薄膜2を被着する。なお、第1図では形成用薄膜2上に、例えば $\text{Al}$ 膜等の判定用膜4が形成されている。この判定用膜4は、形成用薄膜2のひび割れや剥離の状態を見易くするため形成したものである。すなわち、形成用薄膜2にひび割れや剥離が生じると、判定用膜4にも凹凸やひび割れや剥離が生じ、目視や顕微鏡での観察が可能になるからである。

以上のような膜構造の形成方法の一例として、マグネットロンスパッタ法を第2図を用いて説明す

る。なお、第2図はマグネットロンスパッタ装置の概略構成図である。

このマグネットロンスパッタ装置はターゲットが平板形になったプレーナマグネットロン陰極形構造のものであり、図示しない真空チャンバ内には陰極となる平板形のターゲット10が設置され、そのターゲット10の裏面に円環状のマグネット11が設けられている。マグネット11により、ターゲット10の表面から出でてそのターゲット10に入る磁力線12が形成され、その磁力線12がターゲット表面を取り巻いている。また、真空チャンバ内においてターゲット10の上方には、陽極となるホルダ13が配設され、そのホルダ13に第1図の基板1が取付けられる。

このようなマグネットロンスパッタ装置を用いて基板1に膜を被着するには、先ず基板1をホルダ13に取付けると共に薄膜3用のターゲット10を真空チャンバ内にセットし、ターゲット10とホルダ13との間に数百Vの高周波電圧を印加する。すると、ターゲット10とホルダ13との間に放電が起こ

り、磁界と電界が直交する部分では放電によって電離した電子がマグネットロン運動を行い、高密度のプラズマを発生する。このプラズマはターゲット10の表面をスパッタし、そのターゲット10からの微粒子が基板1の表面に被着して例えば膜厚20nm以下の薄膜3が基板1側に形成される。次に、形成用薄膜2用のターゲット10を再セットし、高周波電圧を印加してスパッタにより、薄膜3上に例えば薄膜100nm程度の形成用薄膜2を被着する。最後に、判定用膜4用のターゲット10を再セットし、スパッタによって判定用膜4を形成用薄膜2上に被着すれば、第1図の薄膜構造が得られる。

このようにして製造された膜構造の耐剥離性を調べるために、第3図に示されるような薄膜3を省略した比較用の膜構造をマグネットロンスパッタ法で形成し、それらに対して熱サイクルテストを行った。前記文献①に記載されているように、耐剥離性に関しては、樹脂基板1の膨張・収縮に対する形成用薄膜2の追随性がポイントとなるので、熱サイクルテストとして温度変化の急激なZ/ADサ

イクル・テストを採用した。このZ/ADサイクル・テストはJIS C5024に規定されており、25°C～75%R.H.中で24時間コンディショニングを行った後に、相対湿度範囲が80～90%R.H.及び温度範囲が25～65°C、+25～-10°Cの条件で10サイクル(-10°Cは中5サイクルだけ行う)暴露するテスト方法である。

このZ/ADサイクル・テストの結果、薄膜3をもたない第3図のものでは、形成用薄膜2の形成材料SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>…のすべてに若干ないしは顯著なひび割れ、あるいは剥離による浮き上りが見られた。これに対して本実施例の第1図のものでは、樹脂基板1の形成材料ポリカーボネート、エボキシ、形成用薄膜2の形成材料SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>…及び薄膜3の形成材料Al、Ti…などの組合せについても剥離やひび割れが観察されなかった。その理由としては、次のようなことが考えられる。

樹脂基板1と形成用薄膜2との熱膨張係数の違いによってその樹脂基板1と形成用薄膜2との間に機械的応力が生じる。樹脂基板1と形成用薄膜

2との付着力が小さく、かつその形成用薄膜2が硬い場合、樹脂基板1からの剥離あるいはひび割れを起こす。一般に、ガラス基板や金属基板に比べ、樹脂基板1に形成した無機質膜の付着力は小さい。その上、一般的に金属化合物膜または半金属化合物膜は硬度が高いため、剥離やひび割れを起こしやすい。樹脂基板1と形成用薄膜2との間に、薄い金属膜または半金属膜からなる薄膜3を設けた場合、金属または半金属とそれらの化合物膜とは、一般に大きな付着力を有する。金属または半金属と樹脂基板1との付着力は小さいが、その金属膜または半金属膜が薄く、硬度が低いため、機械的応力が緩和される。これらのことから、樹脂基板1に対する形成用薄膜2の剥離やひび割れが起こりにくいと考えられる。

なお、本発明は図示の実施例に限定されず、種々の変形が可能である。その変形例としては、例えば次のようなものがある。

(a) 膜の形成方法としては、マグネットロンスパッタ法以外の他のスパッタ法や、あるいは真空蒸着

等の種々の方法が使用できる。

(b) 樹脂基板1としては、他のポリイミド系、アクリル系、ポリオレフィン系、ポリエチレン系等の樹脂基板にも本発明を適用できる。

(c) 形成用薄膜2を形成する金属化合物膜または半金属化合物膜としては、上記実施例のもの他に、各種ガーネット膜、各種フェライト膜、Fe、CoまたはNiのフッ化物膜、各種金属間化合物膜、各種金属規則格子膜等にも本発明を適用できる。

#### (発明の効果)

以上詳細に説明したように、本発明によれば、樹脂基板と形成用薄膜との間に薄膜を形成したので、形成用薄膜のひび割れや剥離を的確に防止でき、それによって樹脂基板上に金属化合物膜または半金属化合物膜が信頼性よく形成できるようになった。従って種々の分野に本発明を応用できる。応用分野の一例を挙げれば、例えば光メモリ媒体において次のような適用例がある。

(i) 希土類-遷移金属アモルファス系光磁気メモリ媒体における保護膜の樹脂基板上への形成。

(ii) 化合物系、ホイスラー合金系光磁気メモリ媒体における樹脂基板上への酸化物磁性膜、フッ化物磁性膜、PtMnSb合金膜等の磁性膜の形成。

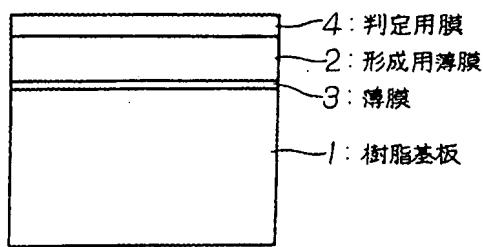
(iii) 相変化型光メモリ媒体における樹脂基板上への金属間化合物記録膜の形成。以上のような(i)～(iii)における膜の形成が信頼性良くできるようになった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例を示す薄膜被着後の基板の断面図、第2図はマグネットロンスパッタ装置の構成図、第3図は比較用に作った薄膜被着後の基板の断面図である。

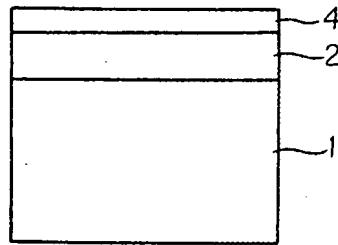
1……樹脂基板、2……形成用薄膜、3……薄膜、4……判定用膜、10……ターゲット、11……マグネット、12……磁力線、13……ホルダ。

出願人代理人 柿 本 恭 成



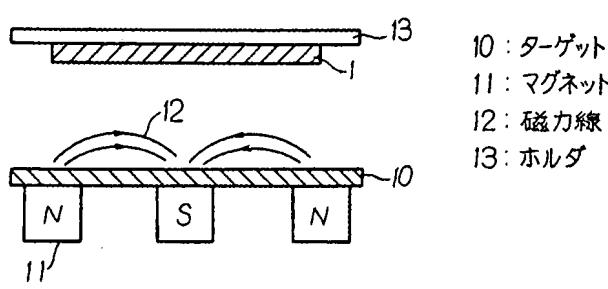
本発明の薄膜被着後の基板

第1図



比較用の薄膜被着後の基板

第3図



マグネットロンスパッタ装置

第2図